

⑪ 公開特許公報 (A)

昭56-54252

⑫ Int. Cl.¹

C 03 C 3 30
3.04
13.00

識別記号

1 0 3

庁内整理番号

6674-4G

⑬ 公開 昭和56年(1981)5月14日

発明の数 1
審査請求 有

(全 5 頁)

⑭ アルミノ珪酸塩ガラス

⑮ 発明者 長谷川泰

茨城県新治郡桜村大字金田1834

-1

⑯ 特 願 昭54-129129

⑰ 出 願 昭54(1979)10月5日

⑱ 出 願 人 科学技術庁無機材質研究所長

① 発明の名称 アルミノ珪酸塩ガラス

② 特許請求の範囲

- 1 SiO_2 45～65 モル%, Al_2O_3 5～20 モル%,
アルカリ土類金属化合物 40～60 モル% を基本
組成とする一般式、 $\text{RO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (た
だし、R は Ca、Mg 等のアルカリ土類金属を
表わす) 系ガラスにおいて、 $\text{RO} : (\text{Al}_2\text{O}_3 +$
 $\text{SiO}_2)$ のモル比が 45 : 55～70 : 30、RO が 25 以上
CaO と MgO とからなり、CaO : MgO のモル比
が 1 : 1～3 : 2、 $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2$ のモル比が
5 : 50～20 : 80 であることを特徴とするア
ルミノ珪酸塩ガラス。

- 2 SiO_2 の一部を ZnO 又は TiO_2 若しくはその
混合物で置換した特許請求の範囲第1項記載
のアルミノ珪酸塩ガラス。

③ 発明の詳細な説明

本発明はアルミノ珪酸塩ガラスの改良に関する。

アルミノ珪酸塩ガラスは、耐熱性であり、また
耐水、耐風化性が優れ、鋼膨張率も小さい等の特

性を持っているので、配管管、ガラス繊維強化材
に使用されている。

従来実用化されているアルミノ珪酸塩ガラス、
即ち、一般式 $\text{RO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (ただし、R は Ca、
Mg、等のアルカリ土類金属を表わす) で表わされ
るアルミノ珪酸塩ガラスの代表的なものとしては、
例えばアメリカの OGP 社が開発した通称 S ガラス
と呼ばれる特殊ガラス繊維強化材、Corning 社の配
管ガラス (*1720)、さらに通称 E ガラスと
呼ばれる繊維用ガラスが知られている。S ガラス
は $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ の組成のもので、アルカリ
土類金属として MgO を単独使用し、その溶解温度
は 1700℃ と高く、その製造が困難である欠点が
ある。配管ガラス *1720 および E ガラスは、 $\text{CaO}-$
 $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{B}_2\text{O}_3$ の組成のもので、その
代表組成は、(C.R.C. Hand book of Material
Science, 1973, p 323～328) (モル%で示す)

(2)

(1)

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	MgO	CaO
ガラス	62.7	10.4	4.3	0.01	11.3	9.3
ガラス	58.1	9.2	4.3	0.01	14.1	12.1
ガラス	55.1	8.3	4.0	0.0	17.0	19.3

であり、このガラスを(CaO + MgO) - Al₂O₃ - SiO₂系ガラスと見ると、RO:(Al₂O₃ + SiO₂)モル比は(0.28 ~ 0.42):1となり、結晶性材料となり、その生成する気泡のたの時間をガラスが短く、その結晶性では防食性により低下することが図である。そのための結晶性を低下するためB₂O₃を混合使用していると思われる。しかし、B₂O₃は塩化である上、その製造の過程で添加したB₂O₃の含有率が低減し、最終してB₂O₃は公害物となる大きな問題がある。

本発明は従来のアルミノリガラスの欠点及び問題点を解決すべくなされたもので、第1の目的は結晶性公害物となるB₂O₃を使用することなくして、融解温度が1400℃ ~ 1470℃の低融解のアルミノリガラスを提供することである。第2の

(3)

出願第56-51252(2)

目的は、ガラス転移温度ならびに熱膨張変形温度の低いアルミノリガラスを提供することである。第3の目的は、その製造が容易で、公害物がなく、しかも安価で得られるアルミノリガラスを提供することである。

本発明者は、前記目的を達成すべく研究の結果、RO、Al₂O₃、SiO₂の組成割合を特定すると共に、ROとしてCaOとMgOとを同時に、しかも、結晶性材料を使用するときは、B₂O₃を使用することなく、ガラス転移温度ならびに熱膨張変形温度を著しく低下させ、最終条件が1400℃ ~ 1470℃で2 ~ 3時間であるアルミノリガラスが得られることを見出した。

本発明者はガラス組成の決定 - 温度特性決定はガラス組成の影響について検討するため、DIN 52322 (熱膨張係数の決定)、DIN 52324 (熱膨張率の決定)の決定により得られた特性について検討した。

熱膨張係数より求められる転移温度は、DIN 52324により一定の熱膨張率下で得られる温度 -

(4)

熱膨張係数の特性点に相当する温度であり、この温度における透明ガラスの特性係数は10¹³ポアズである。また、転移温度は透明ガラス状態の上転移温度に相当し、転移温度などの境界温度に対する指標となつてゐる。

ガラスの特性 - 熱膨張係数はガラス組成の特性(10¹²ポアズ以下)、熱膨張率(10¹³ポアズ)に対し決定事項であり、転移(結晶性)の特性をまたないで、比較的低温(非結晶性)における特性から、高温における特性を決定することが可能である。この目安は転移温度や変形温度の値で、両者の差である。転移温度と変形温度の差の小さいガラスは作製温度範囲の狭い特性のガラスである。

RO - Al₂O₃ - SiO₂系ガラスにおいて、ROがCaO又はMgOと、CaOとMgOの割合モル比を変化させた配合物を示したガラスについて、平均熱膨張係数α、転移温度TR、熱膨張変形温度Tdを決定した結果は、表1の通りである。図に示したガラスの組成は、ROがモル%、Al₂O₃ 10

(5)

モル%、SiO₂ 50モル%で、CaO:MgOのモル比を10:0、7:1、3:1、1:1、1:3、1:7、0:10とした。

表1の通り、平均熱膨張係数αはMgOの増加に伴い急激に減少するが、転移温度TRと熱膨張変形温度TdはCaO又はMgOの割合に對し、CaOとMgOが混合している割合が低い値を示す。そしてCaO/MgOが3:1 ~ 1:3の割合、tg、tdはほぼ一定となり、CaO、MgOの割合に對し、TRで20 ~ 40℃、Tdで15 ~ 20℃をFしている。また、tg、tdの低下傾向と共に、ガラス組成の定性的観点からCaOとMgOとを同時に混合して作ったガラスはCaO、MgOを混合して作ったガラスより低融解しあうことが分つた。

また、CaOとMgOの混合割合によるtg、tdの低下傾向はROが20 ~ 40モル%、Al₂O₃が3 ~ 5モル%、SiO₂が45 ~ 65モル%の範囲で観察された。このCaOとMgOの混合割合は、ガラス組成により明確のある割合モル比の範囲が変化する。

RO:(Al₂O₃ + SiO₂)が45:55 ~ 30:70

(6)

そのうち、すだかち(0.81~0.83):1がよい。ROの量がこれより多くなると、溶解性が悪くなりガラス化が困難となり、ROの量がこれより少くなると、溶解性が悪くなり、その結果生ずる欠陥のため、可塑性が低くなり、また溶解性が悪く、可塑性が低くなる。又、 Al_2O_3 : SiO_2 が9:1~16:1であることがよい。 Al_2O_3 がこれより少くなると、溶解性が悪くなり、可塑性のあるガラスが得られ、これより多くなると、溶解性が悪くなり、また溶解性が悪くなり安定性のあるガラスが得られない。

以上のように、本発明によると、安定剤の材料のアルミノ酸塩類ガラスにおいて、 SiO_2 、 ZnO 、 TiO_2 などの融点が高い材料(融剤)を添加することなくして、 CaO と MgO の溶解剤の配合割合を調節することによって、溶解性が得られる優れた材料を得るものである。ただし、更に溶解性を向上させるために、融剤を添加することは必要がない。

CaO 、 MgO の一方を ZnO で置換した場合の t_g 、

(7)

各物を溶解剤レンガ上に流し出して溶融陶化させた。

これを t_g より30℃高い温度まで加熱して溶融を完了した。 CaO : MgO が1:1、 CaO : MgO が2:1、 CaO : MgO が1:3の割合における t_g 、 t_d 、 α の値は次の通りであつた。

CaO : MgO	t_g , °C	t_d , °C	α , $10^{-6}/^{\circ}C$
1:1	762	793	7.1
1:2	763	797	6.6
1:3	763	800	5.7

であつた。 t_g 、 t_d 、 α の値は前記の方法で行つた。 CaO 、 MgO の両方の割合を1:1とした割合に比較して、平均して、 t_g で20℃、 t_d で10℃低くなつてゐる。

従つて、 CaO 、 MgO の両方の割合は、1:100℃で2時間加熱する必要があると認められる。

※例の簡単な説明

例は $RO-Al_2O_3-SiO_2$ 系ガラスにおける RO における CaO 、 MgO の割合、割合の相対比による t_g 、

(8)

t_d 、 α の値は次の通りである。 Al_2O_3 、 SiO_2 は10、カセルの割合である。

CaO , (モル%)	MgO	ZnO	t_g , °C	t_d , °C	α , $10^{-6}/^{\circ}C$
11.1	26.7	-	762	793	7.1
11.7	23.3	3	768	772	5.72
10	20	10	736	769	5.61

同様に、 SiO_2 の10を TiO_2 (2.5モル%)で置換した場合、 t_g が12℃、 t_d が4℃低下し、 α が $0.42 \times 10^{-6}/^{\circ}C$ で増加した。 t_g が10℃の低下は、化学平衡の低下、及び失速を主とするのでされるべきである。

※例1

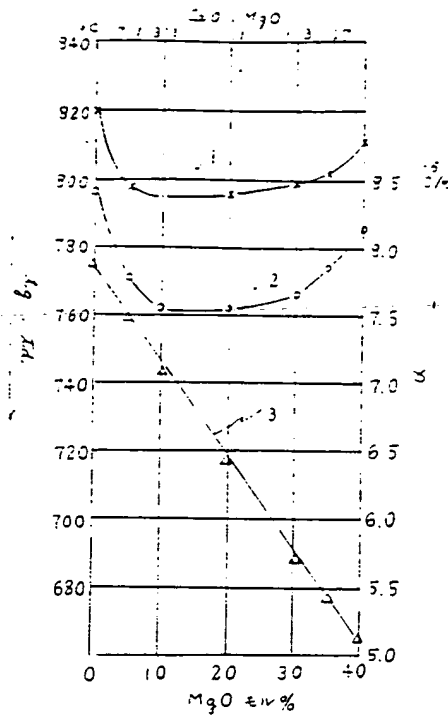
$RO-Al_2O_3-SiO_2$ 系ガラスにおいて、 RO 40モル%、 Al_2O_3 10モル%、 SiO_2 50モル%の組成とし、 CaO と MgO の割合を1:1と定めて原料とした。

ガラス100gに相当する充分混合した原料を Al_2O_3 99.5%の100gのアルミナで置き、置き換へて、1450~1550℃で2~3時間加熱した。融剤が均質化した後、アルミナから取り出し、同

(9)

t_d 、 α の値は次の通りである。

特許出願人 科学技術庁産業技術研究所



特許庁長官 山 田 廣 司

1. 発明の名称

特許庁長官 山 田 廣 司

2. 発明の名称

アルミノ硅酸塩ガラス

3. 発明をする者

特許庁長官 山 田 廣 司

住所 茨城県新治郡新治町五丁目三番

氏名 山田 廣 司

山 田 廣 司

4. 発明の目的 自発発明

5. 発明により増加する発明の数 なし

6. 発明の概要

本発明の発明の概要、発明の目的、発明の概要

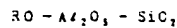
発明の概要、発明の概要、発明の概要

7. 発明の内容

別紙のとおり

(1) 特許請求の範囲を次の通り訂正する。

1. SiO_2 45～55モル%、 Al_2O_3 1～20モル%、アルカリ土類金属化合物 20～45モル%を基本組成とする一般式



(ただし、RはCa、Mg等のアルカリ土類金属を表わす)系ガラスにおいて、RO： $(Al_2O_3 + SiO_2)$ のモル比が45：55～50：70、ROがCaOとMgOとからなり、CaO：MgOのモル比がアルカリ土類金属化合物を示す1：1～1：2であることを特徴とするアルミノ硅酸塩ガラス。)

2. SiO_2 の一を ZnO 又は TiO_2 、若しくはその混合物で置換した特許請求の範囲第1項記載のアルミノ硅酸塩ガラス。

(2) 第1頁7行「で示す」を「に換算」と訂正する。

(3) 第1頁7行「となり」の次に「通常の発明温度では」を挿入する。

(1)

(4) 第1頁8行「発明の目的」を「発明の目的」と訂正する。

(5) 第1頁下から4行「粘度」を「粘弾性」と訂正する。

(6) 第1頁下から4行「10」を「100」と訂正する。

(7) 第1頁5行、6行、7行、8行、9行及び10行「10」、「100」を「100」、「100」とそれぞれ訂正する。

(8) 第1頁7行「すなわち(0.5/100)：1」を削除する。

(9) 第1頁7行「粘度」の次に「通常の発明温度では」を挿入する。

(10) 第1頁7行「発明の目的」を「発明の目的」と訂正する。

(11) 第1頁7行「 Al_2O_3 、……モル%である」を「 Al_2O_3 は SiO_2 45～55モル%に対し1～20モル%である」と訂正する。

(12) 第1頁下から4行「粘度」を「粘弾性」と訂正する。

(2)

(15) 第7頁終行「CaO、MgO」を「SiO₂」と訂

正する。

(16) 第7頁終行「58」を「78」と訂正する。

(17) 第8頁1行～4行を次の通り訂正する。

「78」の値は次の通りである。

RO(CaO:MgO=1:1)、Al₂O₃はそれぞ

れぞれ、それぞれの場合である。

SiO ₂ (%)	CaO (%)	Tg °C	Td °C	α %/°C
60	—	775	807	5.3
55	5	747	774	5.4
50	10	730	764	5.5

(18) 第8頁1行「58」、「78」をそれぞれ

「78」、「78」と訂正する。

(19) 第9頁2行、3行、4行、5行、6行、7行、8行、9行

及び終行「58」、「78」をそれぞれ「78」、

「78」と訂正する。

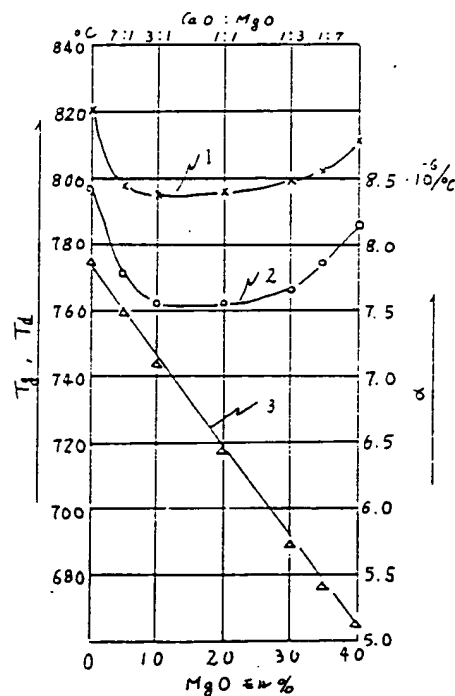
(20) 第10頁1行「58」を「78」と訂正する。

(21) 第10頁2行以下に次の文を挿入する。

(3)

(4)

表 1 図



Your Ref.: Case 700 X-607

cited reference A.

(Extractive translation)

Patent Laid-Open Gazette

Patent Laid-Open No. Sho 56-54252

Patent Laid-Open Date: May 14, 1981

Patent Application No. Sho 54-129129

Patent Application Date: October 5, 1979

Inventor: Yashushi Hasegawa

Applicant: President of National Institute for Researches in
Inorganic Materials of Science and Technology Agency

Title of the Invention: Aluminosilicate grass

The Claims:

1. An aluminosilicate glass belonging to a class represented by the general formula $RO-Al_2O_3-SiO_2$ wherein R represents an alkaline earthmetal such as Ca, Mg or the like, having a basic composition consisting of 45-65 mole % of SiO_2 , 5-20 mole % of Al_2O_3 and 20-45 mole % of alkaline earth metal oxide, wherein a mole ratio of $RO:(Al_2O_3+SiO_2)$ is from 45:55 to 30:70; RO consists of CaO and MgO; a mole ratio of CaO:MgO is from 3:1 to 3:21; and a mole ratio of $Al_2O_3:SiO_2$ is from 5:50 to 20:50.

2. An aluminosilicate glass according to Claim 1, a part of SiO_2 is substituted with ZnO or TiO_2 or a mixture thereof.

Column (3), line 17 - column (4), line 13

The first object of the present invention is to provide aluminosilicate glass having a low fusing temperature of $1400^{\circ}C - 1470^{\circ}C$, without using B_2O_3 which is expensive and a source of environmental pollution. The second object is to

provide aluminosilicate glass which is easily fusible, and low in a glass transition temperature and a linear expansion deformation temperature. The third object is to provide aluminosilicate glass which is readily prepared, does not become an environmental pollution source, and is inexpensive.

As a result of research in achieving the above objects, the present inventor found that where a ratio of RO, Al_2O_3 and SiO_2 in raw material is specified, and CaO and MgO as RO are used together and in a specific ratio, aluminosilicate glass can be obtained in which the glass transition temperature and linear expansion deformation temperature are significantly lowered and which is fused at the temperature of 1400 - 1470 °C for 2-3 hours.

Column (5), line 15 - column (6), line 3

Fig. 1 shows the measurement results of an average linear expansion coefficient " α ", a glass transition temperature " t_g ", and a linear expansion deformation temperature " t_d " of RO- Al_2O_3 - SiO_2 type glass in which RO is CaO or MgO or a mixture of CaO and MgO with a mole ratio of CaO:MgO being changed. The basic composition of glass as shown in Fig. 1 is 40 mole % of RO, 10 mole % of Al_2O_3 and 50 mole % of SiO_2 , and the mole ratio of CaO:MgO is 10:0, 7:1, 1:3, 1:1, 1:3, 1:7, or 0:10. (See Fig. 1 in reference A.)

Column (6), line 11-19

According to qualitative observation on fusion of those glasses, it was found that glass prepared by adding CaO and MgO together was more readily fused than glass to which either CaO or MgO was added.

The phenomenon of lowering t_g and t_d due to the addition of CaO and MgO was recognized in the range that RO was of 20-45 mole %; Al_2O_3 , of 5-20 mole %; and SiO_2 , of 45-65 mole %. A range in which the effect of adding CaO and MgO is exerted is changed in dependence upon the composition of glass.